

Star-shaped nylon molecules - have three or more polymer chains radiating from central aromatic ring**Publication number:** DE4312182**Publication date:** 1993-10-21**Inventor:** HASEGAWA NAOKI (JP); USUKI ARIMITSU (JP); OKADA AKANE (JP); KURAUCHI TOSHIO (JP)**Applicant:** TOYODA CHUO KENKYUSHO KK (JP)**Classification:****- international:** C07C63/331; C08G69/02; C08G69/26; C08G69/48; C07C63/00; C08G69/00; (IPC1-7): B01J23/42; B01J23/44; B01J23/74; C08G69/14; C08G69/26; C08G69/02; C07C51/377; C07C63/331**- european:** C07C63/331; C08G69/02; C08G69/26; C08G69/48**Application number:** DE19934312182 19930414**Priority number(s):** JP19930062896 19930226; JP19920121310 19920414**Also published as:** US5346984 (A1) JP6009777 (A)**Report a data error here****Abstract of DE4312182**

A star-shaped nylon molecule with polymer chains derived from 3 or more polymerisation initiation gps. which are substituents bonded onto every second or further C atom on the aromatic ring of an aromatic cpd. Also claimed is a tetra-substd. carboxylic acid called 3,5,3',5'-biphenyltetracarboxylic acid.
USE/ADVANTAGE- The star-shaped nylon molecules have a low melt viscosity and excellent mechanical properties as they do no tform an intramolecular net structure. The chains are shorter than in linear nylon molecules. The glass transition temp. is increased; this is an index of thermal stability. The polymers can be poured into films and are of good compatibility with other polymers. The tetra substituted carboxylic acid is a polymerisation nucleus for star-shaped nylon polymers.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide



⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑯ Offenlegungsschrift
⑯ DE 43 12 182 A 1

⑮ Int. Cl. 5:
C 08 G 69/02
C 07 C 63/331
C 07 C 51/377
// C08G 69/14,69/26,
B01J 23/42,23/44,
23/74

⑯ Aktenzeichen: P 43 12 182.9
⑯ Anmeldetag: 14. 4. 93
⑯ Offenlegungstag: 21. 10. 93

DE 43 12 182 A 1

⑯ Unionspriorität: ⑯ ⑯ ⑯
14.04.92 JP 121310/92 26.02.93 JP 62896/93

⑯ Anmelder:
Kabushiki Kaisha Toyota Chuo Kenkyusho,
Nagakute, Aichi, JP

⑯ Vertreter:
Blumbach, P., Dipl.-Ing., 65193 Wiesbaden; Weser,
W., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat., Pat.-Anwälte, 81245
München; Bergen, P., Dipl.-Ing. Dr.jur., Pat.-Ass.,
6200 Wiesbaden; Kramer, R., Dipl.-Ing., 81245
München; Zwirner, G., Dipl.-Ing. Dipl.-Wirtsch.-Ing.,
65193 Wiesbaden; Hoffmann, E., Dipl.-Ing.
Pat.-Anwälte, 82166 Gräfelfing

⑯ Erfinder:
Hasegawa, Naoki, Kasugai, Aichi, JP; Usuki,
Arimitsu, Nagoya, Aichi, JP; Okada, Akane, Oobu,
Aichi, JP; Kurauchi, Toshio, Nagoya, Aichi, JP

⑯ Sternförmige Nylonmoleküle, Verfahren zu ihrer Herstellung, tetrasubstituierte Carbonsäuren und Verfahren zu deren Herstellung

⑯ Sternförmige Nylonmoleküle mit niedrigen Schmelzviskositäten und ausgezeichneten mechanischen Eigenschaften, Verfahren zu deren Herstellung, eine neue tetrasubstituierte Carbonsäure zur Verwendung als Polymerisationskern für die oben genannten Nylonmoleküle und Verfahren zu deren Herstellung werden bereitgestellt.
Ein sternförmiges Nylonpolymer weist Polymerketten auf, die aus drei oder mehr Polymerisations-Initiationsgruppen hervorgehen, die an jedes zweite oder höhere, voneinander getrennte Kohlenstoffatom in einem aromatischen Ring einer aromatischen Verbindung gebunden sind. Das sternförmige Nylonpolymer wird hergestellt durch homogenes Mischen der aromatischen Verbindung mit einem geschmolzenen Nylonmonomer und Polymerisieren des Nylonmonomers mit den jeweiligen Polymerisations-Initiationsgruppen als den Startpunkten. Eine neue tetrasubstituierte Carbonsäure mit der Struktur von 3,5,3',5'-Biphenyltetracarbonsäure ist nützlich als Polymerisationskern für sternförmige Nylonpolymere.

DE 43 12 182 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft sternförmige Nylonmoleküle, Verfahren zu ihrer Herstellung, tetrasubstituierte Carbonsäuren und Verfahren zu deren Herstellung. Insbesondere betrifft die Erfindung sternförmige Nylonmoleküle mit gewünschten Eigenschaften, die durch Verwendung charakteristischer Polymerisationskerne bereitgestellt werden, neue tetrasubstituierte Carbonsäuren zur Verwendung als Polymerisationskerne entsprechend der vorstehenden Erwähnung und Verfahren zu deren Herstellung.

Die sogenannten sternförmigen Polymere sind Makromoleküle einer Struktur, bei der eine Mehrzahl radial angeordneter Polymerketten von einem Polymerisationskern als Zentrum ausgeht, wobei deren chemische Struktur dadurch gekennzeichnet ist, daß im Vergleich mit herkömmlichen linearen Polymeren das Molekulargewicht pro Polymerkette niedriger ist und die jeweiligen Polymerketten miteinander über den Polymerisationskern in Verbindung stehen. Daher weisen sternförmige Polymere eine relativ geringe Verwicklung der jeweiligen Polymerketten auf, was zu ihren relativ niedrigen Schmelzviskositäten beiträgt. Dies führt oft zu bevorzugten physikalischen Eigenschaften derartiger Polymere, was es möglich macht, sie zu Filmen zu spritzgießen, oder was zu ausgezeichneter Verträglichkeit mit anderen Polymeren unter einer Erweiterung der Möglichkeiten für Polymerblends führt.

Was Nylonmoleküle angeht, so wurden solche des sternförmigen Typs bereits untersucht. Dies wird beispielhaft in dem US-Patent Nr. 4,599,400 und in "Polymer Preprints, 30 (1), Seiten 117 bis 118, American Chemical Society (1989)" ausgeführt. Beispielsweise ist ein sternförmiges Nylon 6 in den Druckschriften beschrieben, das dadurch hergestellt wird, daß man Gebrauch von einer sternförmigen Aminverbindung mit mehreren Aminogruppen in getrennten Positionen in einem Molekül als Polymerisationskern macht und die jeweiligen Aminogruppen einer Ringöffnungspolymerisation mit ε-Caprolactam oder einem Nylonmonomer unterzieht.

Der oben genannte Typ sternförmiger Nylonmoleküle zeigt jedoch nicht immer eine niedrige Schmelzviskosität und zeigt keine guten mechanischen Eigenschaften, z. B. Zugfestigkeit, Zugmodul usw. Man nimmt an, daß diese Nachteile auf die nachfolgend beschriebenen, für Nylonmoleküle charakteristischen Gründe zurückzuführen sind.

Polymerketten von Nylon enthalten zahlreiche Amidbindungsbereiche ($-CO-NH-$), die für eine Kristallisation aufgrund einer Bildung von Wasserstoffbindungen zwischen Nylonmolekülen bei Verfestigung unentbehrlich sind und eventuell zu einer Verbesserung verschiedener mechanischer Eigenschaften von Nylonmaterialien beitragen.

Im frühen Stadium einer Polymerisation sternförmiger Nylonmoleküle sind jedoch die jeweiligen Polymerketten in demselben Molekül nahe dem Polymerisationskern in großer Nähe zueinander vorhanden, und außerdem bleibt die Reaktivität der Amidbindungsbereiche der jeweiligen Polymerketten bis zum Abschluß der Polymerisation hoch. So verursacht der gegenseitige Kontakt der jeweiligen Polymerketten in demselben Molekül eine Radikalbildung aufgrund einer Deprotonierung an den Amidbindungsbereichen und führt so zur Bildung einer intramolekularen Netzstruktur zwischen den Polymerketten. Eine derartige intramolekulare Netzstruktur führt bekanntermaßen zu einem Anstieg der Schmelzviskosität von Nylon.

Die intramolekulare Netzstruktur, die zwischen den Amidbindungsbereichen ausgebildet wird, verhindert eine Bildung von Wasserstoffbindungen zwischen Nylonmolekülen, die durch Amidbindungen bei Verfestigung hervorgerufen wird, was zu einer schlechten Kristallisation führt und Nylonmaterialien mit schlechteren mechanischen Eigenschaften bereitstellt.

Aus den vorgenannten Gründen ist es nötig, die jeweiligen Polymerketten in dem Molekül in der frühen Stufe der Polymerisation von einem gegenseitigen engen Kontakt abzuhalten, um sternförmige Nylonmoleküle mit niedrigen Schmelzviskositäten und ausgezeichneten mechanischen Eigenschaften herzustellen.

Gemäß dem Stand der Technik weist jedoch eine sternförmige Aminverbindung als Polymerisationskern keine starre Molekülstruktur auf. Eine schließlich unfehlbare Trennung der jeweiligen Polymerketten voneinander kann im Verlauf der Polymerisation nicht erreicht werden. Dabei wird das Ziel verfehlt, eine Bildung der oben angesprochenen intramolekularen Netzstruktur selbst dann zu verhindern, wenn eine Mehrzahl von Aminogruppen getrennt voneinander im Molekül angeordnet sind, so daß die jeweiligen Polymerketten im Molekül keinen Kontakt miteinander haben.

Dementsprechend ist eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, sternförmige Nylonmoleküle mit niedrigen Schmelzviskositäten und ausgezeichneten mechanischen Eigenschaften aufgrund von Nichtbildung der vorstehend erwähnten intramolekularen Netzstruktur bei einer Polymerisation von Nylonmonomeren und aufgrund einer zufriedenstellenden Kristallisation bei Verfestigung sowie Verfahren zu deren Herstellung bereitzustellen.

Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht in einer reichlichen Bereitstellung von Typen von Polymerisationskernen, die die Bereitstellung der oben genannten sternförmigen Nylonmoleküle ermöglichen.

In einem ersten Aspekt stellt die vorliegende Erfindung ein sternförmiges Nylonmolekül mit Nylonpolymerketten bereit, die von drei oder mehr Polymerisations-Initiationsgruppen ausgehen, die an jedes zweite oder höhere, voneinander getrennte Kohlenstoffatom am aromatischen Ring einer aromatischen Verbindung gebundene Substituenten sind.

In einem zweiten Aspekt stellt die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines sternförmigen Nylonmoleküls bereit, das die Herstellung einer aromatischen Verbindung, die mit drei oder mehr einer Polymerisation initiiierenden Gruppen für Nylonmonomere substituiert ist, die an jedes zweite oder höhere, voneinander getrennte Kohlenstoffatom an einem aromatischen Ring einer aromatischen Verbindung gebunden sind, homogenes Mischen der aromatischen Verbindung mit geschmolzenen Nylonmonomeren unter Bedingungen, unter denen keine anderen Polymerisationsinitiatoren für Nylonmonomere zugegen sind, und Polymerisation des Nylonmonomers unter Ausgehen von der jeweiligen Polymerisations-Initiationsgruppe der oben erwähnten aromatischen Verbindung umfaßt.

Gemäß den vorgenannten ersten und zweiten Aspekten wird eine aromatische Verbindung mit starrer Molekülstruktur als Polymerisationskern für ein sternförmiges Nylonmolekül eingesetzt. Eine Polymerisation initiierende Gruppen sind als Substituenten an jedes zweite oder höhere, voneinander getrennte Kohlenstoffatom an einem aromatischen Ring einer aromatischen Verbindung gebunden, so daß der Polymerisationskern als wirksamer Spacer (Abstandshalter) fungiert, um die jeweiligen Polymerketten in demselben Molekül zum seltenen gegenseitigen Kontakt in einer frühen Stufe im Verlauf der Polymerisation zu Nylon anzurufen.

5

Daher erfolgt keine Bildung einer intramolekularen Netzstruktur zwischen Amidbindungsbereichen während der Polymerisation zu sternförmigen Nylonmolekülen, was zu einer Förderung der Bildung intramolekularer Wasserstoffbindungen bei Verfestigung mit zufriedenstellender Kristallisation führt.

10

Im vorliegenden Fall liegen aromatische Ringe aromatischer Verbindungen in Form flacher hexagonaler Platten oder komplizierter polygonaler Platten vor. So neigen bei Verfestigung nach Abschluß der Polymerisation diese plattenartigen aromatischen Ringe zu einer Orientierung in Stabform in der Vertikalen. Aus diesem Grund haben die jeweiligen Polymerketten sternförmiger Nylonmoleküle auch eine Neigung, in den Molekülen horizontal orientiert zu sein. Dies fördert die effizientere Bildung von intermolekularen Wasserstoffbindungen.

15

Außerdem hat der Polymerisationskern eines sternförmigen Nylonmoleküls gemäß der vorliegenden Erfindung, der drei oder mehr Polymerisation-Initiationsgruppen enthält, ein niedrigeres Molekulargewicht pro Polymerkette als herkömmliche lineare Polymere und behält charakteristische strukturelle Eigenschaften, wie sie sternförmigen Polymeren eigen sind, indem die jeweiligen Polymerketten miteinander über den Polymerisationskern in Verbindung stehen.

15

Außerdem wird in dem Verfahren zur Herstellung sternförmiger Nylonmoleküle gemäß dem zweiten Aspekt der Erfindung eine aromatische Verbindung als Polymerisationskern homogen mit geschmolzenen Nylonmonomeren unter Bedingungen gemischt, bei denen keine anderen Polymerisationsinitiatoren für Nylonmonomere zugegen sind. Danach werden die Nylonmonomere einer von jeder der Polymerisations-Initiationsgruppen der oben genannten Verbindung ausgehenden Polymerisation unterworfen. Dementsprechend können die physikalischen Eigenschaften nicht aufgrund einer Bildung linearer Nylonmoleküle verderben werden, die wegen des Vorhandenseins anderer Typen von Polymerisationsinitiatoren für Nylonmonomere hergestellt werden können.

20

Die vorstehend genannten Aspekte tragen zur Bereitstellung sternförmiger Nylonmoleküle mit niedrigen Schmelzviskositäten und verschiedenen ausgezeichneten mechanischen Eigenschaften bei. In diesem Zusammenhang weisen sternförmige Nylonmoleküle eine Struktur auf, die in der Weise aufgebaut ist, daß Polymerketten, die kürzer sind als die Polymerketten linearer Nylonmoleküle, über einen Polymerisationskern miteinander in Verbindung stehen. Diese Struktur ruft eine Erhöhung der Glasübergangstemperatur hervor, die ein Index für die thermische Stabilität ist.

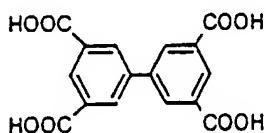
25

Der dritte Aspekt der vorliegenden Erfindung betrifft tetrasubstituierte Carbonsäuren einer chemischen Struktur, die allgemein entsprechend der Nomenklatur der International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) als 3,5,3',5'-Biphenyltetracarbonsäuren bezeichnet werden. Die chemische Struktur dieser tetrasubstituierten Carbonsäuren wird durch die folgende Formel 1 wiedergegeben:

30

35

Formel 1



40

45

Eine tetrasubstituierte Carbonsäure, die vier Polymerisations-Initiationsgruppen (Carboxylgruppen) als Substituenten aufweist, die an jedes zweite (oder höhere) voneinander getrennte Kohlenstoffatom an einem aromatischen Ring (Biphenylring) einer aromatischen Verbindung gebunden sind, ist eine neue Verbindung, die als Polymerisationskern für den ersten und zweiten Aspekt der vorliegenden Erfindung verwendet werden kann.

50

In einem vierten Aspekt stellt die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung der tetrasubstituierten Carbonsäure bereit, das das Lösen eines 1,3-Dicarboxy-5-halogenbenzols in einem Lösungsmittel und die anschließende Dehalogenierungskondensation in Gegenwart eines Katalysators eines Metalls umfaßt, das zur Gruppe X des Periodensystems der Elemente gehört.

55

Dieses Verfahren zur Herstellung der tetrasubstituierten Carbonsäure dient zur Herstellung der tetrasubstituierten Carbonsäure gemäß dem dritten Aspekt der Erfindung.

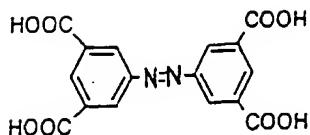
55

Üblicherweise schließt die Herstellung tetrasubstituierter Carbonsäuren eine Kupplung von 5-Diazoniumsalzen von 1,3-Dicarboxybenzol mit Kupfer oder dergleichen ein. Die Durchführung dieses Verfahrens durch die Erfinder führte jedoch zur Synthese der durch die nachfolgend angegebene Formel 2 wiedergegebene Diazoverbindung, jedoch nicht zur Synthese der tetrasubstituierten Carbonsäure gemäß dem dritten Aspekt der Erfindung. Unter Berücksichtigung dieses Sachverhalts unternahmen die Erfinder umfangreiche Forschungen an Syntheseverfahren, was zur Vollendung eines Verfahrens zur Herstellung der tetrasubstituierten Carbonsäure gemäß dem vierten Aspekt der Erfindung führte.

60

65

Formel 2



- 10 Es wird zur Beschreibung der Erfindung auch auf die beigefügten Zeichnungen Bezug genommen. Es zeigen:
 Fig. 1 eine Graphik, die die Ergebnisse einer Messung der Schmelzviskositäten von Nylonharzen gemäß
 Beispiel 1, Beispiel 3 und Vergleichsbeispiel 1 bei 230°C zeigt;
- Fig. 2 eine Graphik, die die Ergebnisse einer Messung der Schmelzviskositäten von Nylonharzen gemäß
 Beispiel 1, Beispiel 3 und Vergleichsbeispiel 1 bei 240°C zeigt.
- 15 Die ersten bis vierten Aspekte der vorliegenden Erfindung werden nachfolgend im einzelnen erläutert.
 Die aromatischen Verbindungen, die im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendet werden, schließen allgemein alle Verbindungen mit einem aromatischen Ring und ihre Derivate ein. Der aromatische Ring schließt einen Benzolring, einen Naphthalinring, einen Anthracenring, usw. und außerdem heterocyclische Ringe wie beispielsweise einen Pyridinring, einen Pyrrolring, einen Indolring, einen Furanring, einen Thiophenring, einen Purinring, einen Chinolinring, einen Phenanthrenring, einen Porphyrinring, einen Phthalocyaninring, einen Naphthalocyaninring und dergleichen ein.
- 20 Insbesondere weisen ein Porphyrinring, ein Phthalocyaninring und ein Naphthalocyaninring eine große cyclische Struktur auf, von der man erwartet, daß sie einen allgemeinen Vorteil insofern aufweist, verglichen mit einem Benzolring oder dergleichen, daß mehr Polymerisations-Initiationsgruppen als Substituenten an jedes zweite oder höhere, im Abstand voneinander angeordnete Kohlenstoffatom an einem aromatischen Ring gebunden werden können.
- 25 Das Skelett der aromatischen Verbindungen der vorliegenden Erfindung kann allein aus irgendeiner der verschiedenen aromatischen Ringverbindungen, wie sie oben angesprochen wurden, und ihren kondensierten Ringen bestehen. Außerdem kann das Skelett aus Biphenyl, Triphenyl, Bipyridin, usw. bestehen, d. h. zwei oder mehr aromatischen Ringen, die miteinander ohne Kondensation verbunden sind. Außerdem kann die Struktur derart sein, daß zwischen zwei oder mehr aromatischen Ringen ein Bereich besteht, der eine Alkylengruppe, eine Allylengruppe, eine Arylengruppe, eine Diazogruppe, eine Carbonylgruppe, eine Ethergruppe, eine Amidogruppe, eine Estergruppe, eine Aminogruppe oder dergleichen umfaßt.
- 30 In den aromatischen Verbindungen gemäß der vorliegenden Erfindung kann ein Wasserstoffatom an die Kohlenstoffatome an einem aromatischen Ring gebunden sein, an die keine Polymerisations-Initiationsgruppen gebunden sind. Alternativ kann eine Vielzahl von Gruppen an die Kohlenstoffatome als Substituenten gebunden sein, die nicht fähig sind, die Herstellung sternförmiger Nylonmoleküle zu verhindern.
- 35 Für die aromatischen Verbindungen gemäß der vorliegenden Erfindung ist die am meisten geeignete Polymerisations-Initiationsgruppe eine Aminogruppe oder eine Carboxylgruppe. Andere Polymerisations-Initiationsgruppen können jedoch eingesetzt werden, die eine Polymerisation bei Nylonmonomeren initiieren können.
- 40 Vorzugsweise sind die vorstehend genannten Polymerisations-Initiationsgruppen als Substituenten an jedes zweite oder weiter voneinander entfernte oder voneinander getrennte Kohlenstoffatom an einem aromatischen Ring einer aromatischen Verbindung gebunden. Dies geschieht, da eine Bindung an Kohlenstoffatome in benachbarten Positionen am aromatischen Ring nicht nur die Bildung des vorstehend genannten intramolekularen Netzes von Polymerketten hervorruft, sondern auch in der Lage ist, eine sogenannte sterische Hinderung oder eine Nebenreaktion wie beispielsweise eine Imidcyclisierung zwischen den Polymerisations-Initiationsgruppen zu induzieren, was dazu führt, daß das Ziel verfehlt wird, ein sternförmiges Nylonmolekül mit gewünschten physikalischen Eigenschaften herzustellen.
- 45 Außerdem können die aromatischen Verbindungen vorzugsweise mit drei oder mehr Polymerisations-Initiationsgruppen substituiert sein, da eine Substitution der aromatischen Verbindungen mit nur ein oder zwei Polymerisations-Initiationsgruppen zur Bildung von ein oder zwei Polymerisationsketten führt, die daraus hervorgehen. Dadurch werden Nylonmoleküle linearer Form und nicht Moleküle in Sternform hergestellt, wenn dies als Ganzes betrachtet wird. Noch mehr bevorzugt haben die aromatischen Verbindungen nicht weniger als drei, jedoch nicht mehr als zehn Polymerisations-Initiationsgruppen als Substituenten, und zwar aus dem Grund, daß die Gegenwart von zehn oder mehr Polymerisations-Initiationsgruppen zur Herstellung von zehn oder mehr intramolekularen Polymerketten führt. Dies kann eine Verknäuelung intramolekularer Polymerketten um den Kern des sternförmigen Nylonmoleküls hervorrufen. Dies sollte im Hinblick auf das oben erwähnte intramolekulare Netz oder auf die Kristallisationseigenschaften unerwünscht sein.
- 50 Die Polymerisations-Initiationsgruppen sind nicht notwendigerweise direkt an die Kohlenstoffatome an dem aromatischen Ring gebunden und können an diesem über bestimmte intermediaire Strukturteile gebunden sein. Solche intermediairen Strukturteile schließen eine Alkylengruppe, Allylengruppe, Arylengruppe, usw. ein. Tatsächlich kann jeder intermediaire Strukturteil verwendet werden, solange er weder die Wirkung der Polymerisations-Initiationsgruppen zur Initiierung der Polymerisation noch die Wirkung des Polymerisationskerns im Sinne einer Trennung der intramolekularen Polymerketten in dem Molekül behindert.
- 55 Einige typische Beispiele solcher Polymerisationskerne werden nachfolgend veranschaulicht:
- 60

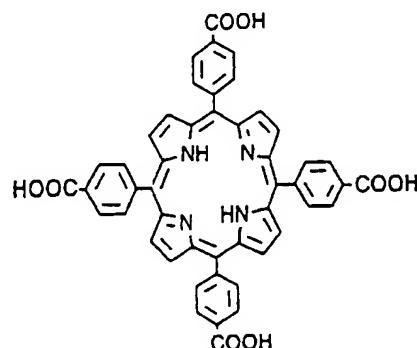
1,3,5-Benzoltricarbonsäure (Trimesinsäure);

3,5,3',5'-Biphenyltetracarbonsäure;
 2,4,6-Pyridintricarbonsäure;
 3,5,3',5'-Bipyridyltetracarbonsäure;
 1,3,5'7-Naphthalintetracarbonsäure;
 1,3,6,8-Acridintetracarbonsäure;
 5
 3,5,3',5'-Benzophenontetracarbonsäure;
 1,3,5-Triaminobenzol;
 1,3,5-Tri-(aminomethyl-)benzol;
 3,5,3',5'-Tetraaminobiphenyl;
 2,4,6-Triaminopyridin;
 10
 3,5,3',5'-Tetraaminobipyridin;
 1,3,5,7-Tetraaminonaphthalin;
 1,3,6,8-Tetraaminoacridin; und
 3,5,3',5'-Tetraaminobenzophenon.
 15

Typische Beispiele von Porphyrin-Polymerisationskernen sind Tetrakis-(carboxyphenyl)porphyrin, das durch Formel 3 wiedergegeben ist, Aluminiumtetrakis-(carboxyphenyl)porphyrin, Titanetetrakis-(carboxyphenyl)-porphyrin, Nickeltetrakis-(carboxyphenyl)-porphyrin, Rhodiumtetrakis-(carboxyphenyl)-porphyrin, usw ...

Formel 3

20



25

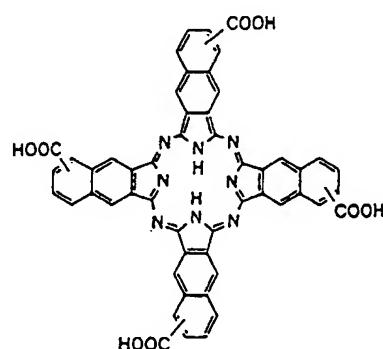
30

35

Typische Beispiele von Phthalocyanin-Polymerisationskernen sind Tetracarboxyphthalocyanin, das durch Formel 4 wiedergegeben ist, Chlor-(tetracarboxyphthalocyaninat)aluminium, (Tetracarboxyphthalocyaninat-)cobalt, (Tetracarboxyphthalocyaninat-)kupfer und (Tetracarboxyphthalocyaninat-)nickel, das durch Formel 5 wiedergegeben ist, (Tetracarboxyphthalocyaninat-)eisen, (Tetracarboxyphthalocyaninat-)oxovanadium, (Tetracarboxyphthalocyaninat-)blei, (Tetracarboxyphthalocyaninat-)magnesium, (Tetracarboxyphthalocyaninat-)zinn, (Tetracarboxyphthalocyaninat-)zink, usw ...

Formel 4

40



45

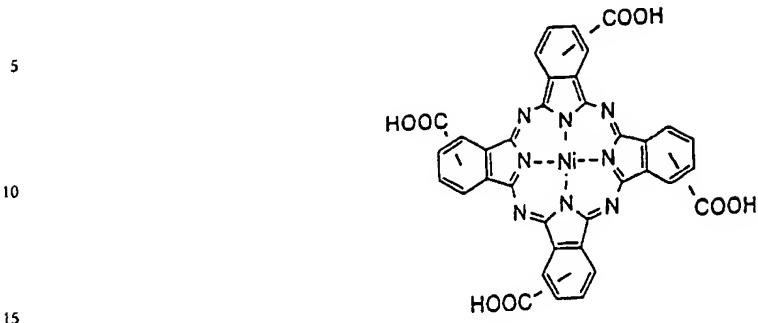
50

55

60

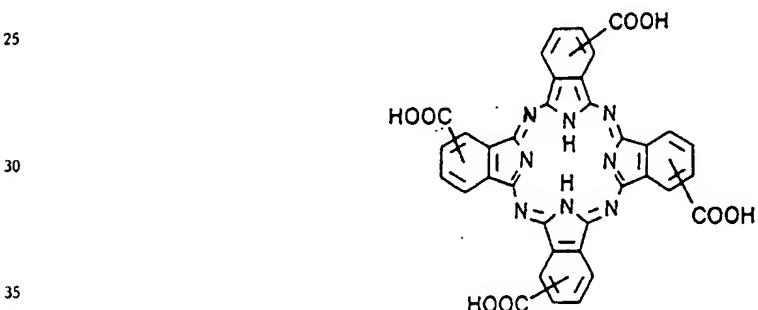
65

Formel 5

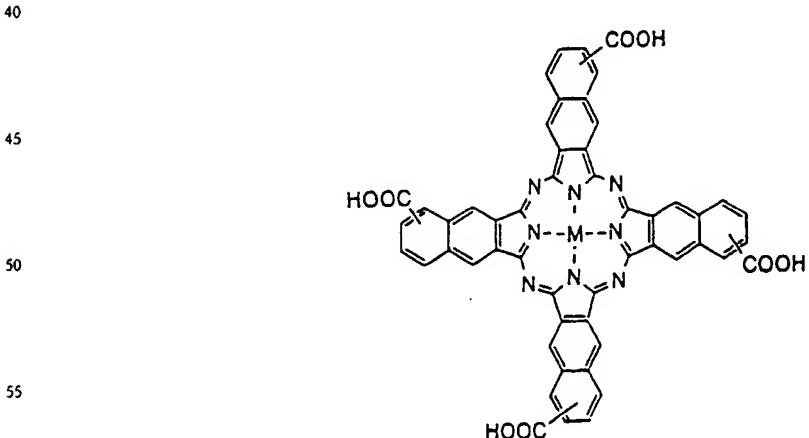


Typische Beispiele von Naphthalocyanin-Polymerisationskernen sind Tetracarboxynaphthalocyanin, das durch Formel 6 wiedergegeben ist, Metalltetracarboxynaphthalocyanin, das durch Formel 7 wiedergegeben ist,
20 worin M ein Metallatom ist.

Formel 6



Formel 7



60 Die Nylonmonomere sind nicht in besonderer Weise beschränkt. Vorzugsweise werden Nylonmonomere wie beispielsweise Valerolactam, Caprolactam, 2-Azacyclododecanon, 2-Azacyclotridecanon (Laurolactam), 1,8-Diazacyclotetradecan-2,7-dion, usw. verwendet.

65 Die herkömmliche Polymerisation für Nylonmoleküle wird oft in Gegenwart von Wasser oder einer kleinen Menge Säure durchgeführt. Da jedoch die gleichzeitige Gegenwart von Wasser oder Säure, die in der Lage sind, eine Polymerisation zu initiieren, zur Bildung linearer Nylonmoleküle führt, müssen Wasser, Säuren oder andere Polymerisationsinitiatoren im wesentlichen vor der Polymerisation der Nylonmoleküle gemäß dem Herstellungsverfahren der vorliegenden Erfindung ausgeschlossen werden.

Das Verfahren zur Polymerisation von Nylonmolekülen wird vorzugsweise unter Vakuum durchgeführt,

wünschenswerterweise unter verminderter Druck von etwa 10.2 Torr (1,33 Pa). Dies geschieht deswegen, weil Wasser und Sauerstoff, die in den reaktiven Materialien enthalten sind, unter Vakuum ausgeschlossen werden können. Außerdem ist es bevorzugt, daß das Verfahren zur Polymerisation der Nylonmoleküle in einem verschlossenen Rohr durchgeführt wird. Dies geschieht deswegen, weil die Polymerisationsreaktion sternförmiger Nylonmoleküle nicht immer bereitwillig abläuft. Dadurch wird es erforderlich, eine Verdampfung flüchtiger Nylonmonomere während des Fortgangs der Reaktion zu verhindern.

Das Molekulargewicht pro Polymerkette der sternförmigen Nylonmoleküle hängt vom Verhältnis der Anzahl der Polymerisations-Initiationsgruppen an dem Polymerisationskern zur Menge an zugeführtem Nylonmonomer ab. Um es beispielsweise einfach festzustellen, werden Polymere mit etwa 100 Monomerbausteinen (100-mere) synthetisiert, wenn 100 Moleküle Nylonmonomer pro Polymerisations-Initiationsgruppe eingesetzt werden. Das Molekulargewicht der sternförmigen Nylonmoleküle gemäß der vorliegenden Erfindung ist nicht in besonderer Weise begrenzt. Das Zahlenmittel des Molekulargewichts M_n wird jedoch vorzugsweise auf den Bereich von 5 000 bis 50 000, am meisten bevorzugt auf den Bereich von 10 000 bis 30 000 zum Erhalt von Molekülen mit besseren mechanischen Eigenschaften und niedrigerer Schmelzviskosität eingestellt.

Das oben genannte Molekulargewicht ist das Molekulargewicht des gesamten sternförmigen Nylonmoleküls. Das Molekulargewicht pro Polymerkette im Molekül ist nahezu gleich dem Wert, der sich durch Teilen des gesamten Molekulargewichts durch die Anzahl der Polymerketten errechnet.

In dem vierten Aspekt der vorliegenden Erfindung ist das Halogen in dem 1,3-Dicarboxy-5-halogenbenzol vorzugsweise Brom. Andere Halogene wie beispielsweise Iod, Chlor und Fluor können jedoch genausogut verwendet werden.

Palladium, Nickel oder Platin, die zur Gruppe X des Periodensystems der Elemente gehören, können als Metallkatalysator für die Dehalogenierungskondensation des 1,3-Dicarboxy-5-halogenbenzols verwendet werden.

Um die Dehalogenierungskondensation durchzuführen, ist es erforderlich, das 1,3-Dicarboxy-5-halogenbenzol in Lösung zu halten, vorzugsweise in einem wässrigen Lösungsmittel, um die Aktivität des vorstehend genannten Katalysators zu erhalten. Am meisten bevorzugt wird das 1,3-Dicarboxy-5-halogenbenzol mit Alkali wie beispielsweise kaustischer Soda behandelt, um die beiden Carboxylgruppen in ein Alkalimetallsalz umzuwandeln und damit der Verbindung Wasserlöslichkeit zu verleihen.

Um die Verfahrensschritte zu vereinfachen, kann das 1,3-Dicarboxy-5-halogenbenzol direkt in einem bestimmten organischen Lösungsmittel gelöst werden. Das bestimmte organische Lösungsmittel schließt Dimethylsulfoxid, N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon, etc. ein. Wegen ihrer Eigenschaft, mit Wasser mischbar zu sein, können alle diese Lösungsmittel allein oder in Mischung mit Wasser als Lösungsmittel für die Reaktion verwendet werden.

Wenn die Carboxylgruppen des 1,3-Dicarboxy-5-halogenbenzols im Hinblick auf die Löslichkeit der Verbindung in ein Alkalimetallsalz umgewandelt wurden, ist die durch die Dehalogenierungskondensation hergestellte tetrasubstituierte Carbonsäure ebenfalls ein Alkalimetallsalz. In diesem Fall führt die Behandlung dieser Verbindung mit irgendeiner aus der Gruppe verschiedener Säuren, insbesondere mit einer starken anorganischen Säure, zu 3,5,3',5'-Biphenyltetracarbonsäure.

Nachfolgend wird die vorliegende Erfindung unter Bezugnahme auf einzelne Beispiele näher erläutert.

Beispiel 1

Eine Menge von 6,37 g Trimesinsäure (1,3,5-Benzoltricarbonsäure) und 500 g ϵ -Caprolactam, die beide vorher gut getrocknet worden waren, wurden in ein Glasgefäß gegeben, und das Gefäß wurde verschlossen und mittels einer Vakuumpumpe unter ein Vakuum von 10^{-2} Torr (1,33 Pa) gesetzt. Das verschlossene Gefäß wurde 2 h in einem Ofen unter Erwärmung auf 120°C zum Schmelzen und homogenen Mischen der Trimesinsäure und des ϵ -Caprolactams geschüttelt. Danach ließ man die Mischung unter Erhöhung ihrer Temperatur auf 250°C stehen, und über 72 h wurde eine Polymerisationsreaktion durchgeführt. Danach wurde das verschlossene Gefäß abgekühlt und hiernach geöffnet. Auf diesem Wege wurde ein rohes Harz aus sternförmigem Nylon gemäß dem vorliegenden Beispiel hergestellt.

Das rohe Harz gemäß der obigen Herstellungsweise wurde im Glaszustand eingefroren und danach zerkleinert, mit heißem Wasser bei 80°C gewaschen und danach filtriert, um nicht umgesetztes Monomer zu entfernen. Danach wurde das Wasser durch Vakuumtrocknen unter Erhalt eines gereinigten Harzes gemäß dem vorliegenden Beispiel vakuumentrocknet.

Die Molekülstruktur des gereinigten Harzes sternförmigen Nylons gemäß dem vorliegenden Beispiel wurde durch die Ergebnisse einer Bestimmung der terminalen Carboxylgruppen (ϵ -COOH) in dem Molekül und durch andere Mittel zur Bestätigung der Struktur bestätigt. Eine ähnliche Bestätigung der Struktur wurde auch in den anderen Beispielen durchgeführt.

Das sternförmige Nylonharz gemäß dem vorliegenden Beispiel umfaßt Moleküle aus Nylon 6 mit drei Polymerketten und weist ein Molekulargewicht von etwa 13 200 auf.

Proben des wie vorstehend gereinigten Harzes aus Beispiel 1 wurden Tests hinsichtlich der Zugfestigkeit gemäß ASTM D638M unterworfen, um die Zugfestigkeit, den Zugmodul und dessen Verlängerung unter Zugbelastung zu bestimmen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabelle 1

	Zugfestigkeit (kg/cm ²)	Zugmodul (kg/cm ²)	Verlängerung unter Zugbelastung (%)
Beispiel 1	625	6.700	57
Beispiel 2	523	5.100	25
Beispiel 3	613	7.340	99
Beispiel 4	530	4.300	> 200
Beispiel 5	470	3.300	> 200
Vergleichsbeispiel 1	621	8.910	137

Proben des wie vorstehend hergestellten und gereinigten Harzes von Beispiel 1 wurden hinsichtlich ihrer Schmelzviskositäten bei 230°C und 240°C unter Verwendung eines Kapillarrheometers (Capirograph) (Hersteller: Toyo, Inc.) mit einer Düse mit einem Durchmesser von 1 mm gemessen. Die Ergebnisse sind in den Fig. 1 bzw. 2 gezeigt.

Beispiel 2

In derselben Weise wie in Beispiel 1, mit der Ausnahme, daß die Menge an Trimesinsäure in 10,5 g geändert wurde, wurde Beispiel 2 durchgeführt. Man erhielt ein gereinigtes Harz von sternförmigem Nylon. Das sternförmige Nylonharz des vorliegenden Beispiels umfaßte Moleküle von Nylon 6 mit drei Polymerketten und wies ein Molekulargewicht von etwa 8.300 auf.
 Proben des wie vorstehend beschrieben hergestellten und gereinigten Harzes von Beispiel 2 wurden Tests hinsichtlich der Zugfestigkeit gemäß ASTM D638M unterworfen, um die Zugfestigkeit, den Zugmodul und die Verlängerung unter Zugbelastung zu bestimmen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt.

Beispiel 3

In derselben Weise wie in Beispiel 1, mit der Ausnahme, daß die 6,3 g Trimesinsäure durch 11,0 g 3,5,3',5'-Biphenyltetracarbonsäure ersetzt wurden, wurde Beispiel 3 durchgeführt. Man erhielt ein gereinigtes Harz aus sternförmigem Nylon. Das sternförmige Nylonharz des vorliegenden Beispiels umfaßte Moleküle aus Nylon 6 mit vier Polymerketten und wies ein Molekulargewicht von etwa 13.350 auf.
 Proben des wie vorstehend beschrieben hergestellten und gereinigten Harzes von Beispiel 3 wurden Tests hinsichtlich der Zugfestigkeit gemäß ASTM D638M unterworfen, um die Zugfestigkeit, den Zugmodul und die Verlängerung unter Zugbelastung zu bestimmen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt.
 Proben des wie vorstehend hergestellten und gereinigten Harzes von Beispiel 3 wurden hinsichtlich ihrer Schmelzviskositäten bei 230°C und 240°C unter Verwendung eines Kapillarrheometers (Capirograph) (Hersteller: Toyo, Inc.) mit einer Düse mit einem Durchmesser von 1 mm gemessen. Die Ergebnisse sind in den Fig. 1 bzw. 2 gezeigt.

Beispiel 4

In derselben Weise wie in Beispiel 1, mit der Ausnahme, daß die 500 g ϵ -Caprolactam durch 810 g 2-Azacyclododecanon ersetzt wurden, wurde Beispiel 4 durchgeführt. Man erhielt ein gereinigtes Harz aus sternförmigem Nylon. Das sternförmige Nylonharz des vorliegenden Beispiels umfaßte Moleküle aus Nylon 11 mit drei Polymerketten und wies ein Molekulargewicht von etwa 21.000 auf.

Proben des wie vorstehend beschrieben hergestellten und gereinigten Harzes von Beispiel 4 wurden Tests hinsichtlich der Zugfestigkeit gemäß ASTM D638M unterworfen, um die Zugfestigkeit, den Zugmodul und die Verlängerung unter Zugbelastung zu bestimmen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt.

Beispiel 5

In derselben Weise wie in Beispiel 1, mit der Ausnahme, daß die 500 g ϵ -Caprolactam durch 872 g 2-Azacyclododecanon ersetzt wurden, wurde Beispiel 5 durchgeführt. Man erhielt ein gereinigtes Harz aus sternförmigem Nylon. Das sternförmige Nylonharz des vorliegenden Beispiels umfaßte Moleküle aus Nylon 12 mit drei Polymerketten und wies ein Molekulargewicht von etwa 22.000 auf.

Proben des wie vorstehend beschrieben hergestellten und gereinigten Harzes von Beispiel 5 wurden Tests

DE 43 12 182 A1

hinsichtlich der Zugfestigkeit gemäß ASTM D638M unterworfen, um die Zugfestigkeit, den Zugmodul und die Verlängerung unter Zugbelastung zu bestimmen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt.

Vergleichsbeispiel 1

Zum Vergleich wurden Proben von herkömmlichem Nylon 6 (das Moleküle aus linearem Nylon mit einem Molekulargewicht von etwa 13 000 umfaßte) den Tests hinsichtlich der Zugfestigkeit gemäß ASTM D638M unterworfen, um die Zugfestigkeit, den Zugmodul und die Verlängerung unter Zugbelastung herzustellen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt.

Außerdem wurden Proben gemäß Vergleichsbeispiel 1 hinsichtlich ihrer Schmelzviskositäten bei 230°C und 240°C unter Verwendung eines Kapillarrheometers (Capirograph) (Hersteller: Toyo, Inc.) mit einer Düse mit einem Durchmesser von 1 mm gemessen. Die Ergebnisse sind in den Fig. 1 bzw. 2 gezeigt.

Bewertung der Beispiele 1 bis 5

Wie deutlich in Tabelle 1 gezeigt ist, zeigte das sternförmige Nylon gemäß jedem der Beispiele gemäß der vorliegenden Erfindung, bei denen das Molekulargewicht pro Polymerkette in dem Nylonmolekül nur 1/4 bis 1/3 des Molekulargewichts der linearen Nylonmoleküle in Vergleichsbeispiel 1 betrug, eine Zugfestigkeit, einen Zugmodul und eine Verlängerung unter Zugbelastung, die nicht sehr stark verschieden von den entsprechenden Werten des Materials von Vergleichsbeispiel 1 war. Wie die Fig. 1 und 2 offensichtlich zeigen, wiesen die sternförmigen Nylonmoleküle der Beispiele 1 und 3 Schmelzviskositäten bei 230°C und 240°C auf, die um nahezu eine Zehnerpotenz niedriger waren als diejenigen des linearen Nylonmoleküls von Vergleichsbeispiel 1.

Beispiel 6

In derselben Weise wie in Beispiel 1, mit der Ausnahme, daß die Trimesinsäure durch 1,04 g Tetrakis-(4-carboxyphenyl)-porphyrin ersetzt worden war, und die Menge an ε-Caprolactam in 17,13 g geändert worden war, wurde eine Polymerisation und Reinigung des erhaltenen Polymeren durchgeführt. Man erhielt ein sternförmiges Nylon mit vier Ketten und einem Porphyrinring als Kern, das ein Molekulargewicht von etwa 12 800 aufwies.

Beispiel 7

In derselben Weise wie in Beispiel 1, mit der Ausnahme, daß die Trimesinsäure durch 0,876 g Tetrakis-(carboxyphthalocyaninat-)eisen(II) ersetzt worden war, und die Menge an E-Caprolactam in 20,00 g geändert worden war, wurde eine Polymerisation und Reinigung des erhaltenen Polymeren durchgeführt. Man erhielt ein sternförmiges Nylon mit vier Ketten und einem Phthalocyaninring (Fe) als Kern, das ein Molekulargewicht von etwa 15 300 aufwies.

Beispiel 8

In derselben Weise wie in Beispiel 1, mit der Ausnahme, daß die Trimesinsäure durch 0,879 g Tetrakis-(carboxyphthalocyaninat-)nickel(II) ersetzt worden war, und die Menge an E-Caprolactam in 20,00 g geändert worden war, wurde eine Polymerisation und Reinigung des erhaltenen Polymeren durchgeführt. Man erhielt ein sternförmiges Nylon mit vier Ketten und einem Phthalocyaninring (Ni) als Kern, das ein Molekulargewicht von etwa 15.100 aufwies.

Tests auf Zugfestigkeit

Proben der jeweiligen gereinigten Nylonpolymere der Beispiele 6 bis 8 wurden Tests hinsichtlich der Zugfestigkeit gemäß ASTM D638M unterworfen, um die Zugfestigkeit, den Zugmodul und die Verlängerung unter Zugbelastung zu bestimmen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 gezeigt.

Tabelle 2

	Zugfestigkeit (kg/cm ²)	Zugmodul (kg/cm ²)	Verlängerung unter Zugbelastung (%)
Beispiel 6	644	7.230	67
Beispiel 7	620	6.710	50
Beispiel 8	650	6.540	50

Messung der Schmelzviskositäten

- Proben der jeweiligen gereinigten sternförmigen Nylonpolymere der Beispiele 6 bis 8 wurden hinsichtlich ihrer Schmelzviskositäten bei 230°C unter Verwendung eines Kapillarrheometers (Capirograph) (Hersteller: Toyo, Inc.) mit einer vorstehenden Düse mit einem Durchmesser von 1 mm gemessen. Die in diesem Fall angewendete Schergeschwindigkeit betrug $1,217 \times 10^3$ (1/s). Die Ergebnisse der Messung sind in Tabelle 3 gezeigt.

Tabelle 3

	Beispiel 6	Beispiel 7	Beispiel 8
Schmelzviskosität (Pa · s)	20,0	30,5	29,8

Bewertung der Beispiele 6 bis 8

Wie deutlich in Tabelle 2 gezeigt ist, zeigten die sternförmigen Nylonpolymere der Beispiele 6 bis 8, die ein Molekulargewicht pro Polymerkette in dem Nylonmolekül aufwiesen, das nur 1/4 bis 1/3 des Molekulargewichts des linearen Nylonpolymers aus Vergleichsbeispiel 1 betrug, eine Zugfestigkeit, einen Zugmodul und eine Verlängerung unter Zugbelastung, die nicht stark verschieden von den entsprechenden Werten des Polymers von Vergleichsbeispiel 1 war.

Wie deutlich in Tabelle 3 gezeigt ist, wiesen die sternförmigen Nylonpolymere der Beispiele 6 bis 8 Schmelzviskositäten bei 230°C auf, die um nahezu eine Zehnerpotenz niedriger waren als diejenigen des linearen Nylonpolymers aus Vergleichsbeispiel 1.

Messung der Glasübergangstemperaturen

Die sternförmigen und linearen Nylonpolymere der Beispiele 1, 3, 6, 7 und 8 und des Vergleichsbeispiels 1 wurden hinsichtlich ihrer dynamischen Viskoelastizitäten mit einem Viskoelastizitäts-Spektrometer VES-F (Hersteller: Firma Iwamoto Seisakusho, Inc.) gemessen, um deren Glasübergangstemperaturen zu bestimmen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 gezeigt.

Tabelle 4

	Glasübergangstemperatur (°C)
Beispiel 1	70
Beispiel 3	72
Beispiel 6	84
Beispiel 7	80
Beispiel 8	72
Vergleichsbeispiel 1	65

Wie offensichtlich in Tabelle 4 gezeigt ist, weisen die sternförmigen Nylonpolymere der Beispiele 1, 3, 6, 7 und 8 höhere Glasübergangstemperaturen bzw. einen höheren Index der thermischen Stabilität auf als das lineare Nylonpolymer aus Vergleichsbeispiel 1.

Beispiel 9

In diesem Beispiel wurde der in Beispiel 3 verwendete Polymerisationskern bzw. die durch Formel 1 wiedergegebene 3,5,3',5'-Biphenyltetracarbonsäure synthetisiert, wie dies nachfolgend beschrieben ist.

Eine Menge von 51,0 g 1,3-Dicarboxy-5-brombenzol wurde in einer Lösung aus 33,3 g Natriumhydroxid und 120 ml Wasser gelöst. Dem folgte der Zusatz von 0,330 g $\text{PdCl}_2 \times 2\text{NaCl}$ zu der Lösung. Danach wurde die Temperatur auf 90°C erhöht. Im Verlauf der Temperaturerhöhung wurde eine Lösung aus 30 ml Wasser, 6,669 Methanol und 9,57 g Ameisensäure tropfenweise der Mischung im Verlauf einer Zeit von 1 h zugesetzt. Nach Abschluß der Zugabe wurde die Mischung 4 h gerührt, wobei man die Temperatur bei 90°C hielt.

Nachdem die oben genannte Reaktion abgeschlossen war, wurde das Pd abfiltriert, und 100 ml Wasser wurden dem Filtrat zugesetzt. Dem folgte die Zugabe von 90 g 36%iger Chlorwasserstoffsäure-Lösung unter Kühlung mit Eis. Dadurch wurde ein weißer Feststoff ausgefällt. Dieser weiße Feststoff wurde von der flüssigen Phase abfiltriert und durch einen Umkristallisationsschritt mit N,N-Dimethylformamid gereinigt. Die Ausbeute betrug 13,0 g (38,0%).

Es wurde bestätigt, daß die oben genannten weißen Kristalle die chemische Struktur haben, die durch Formel 1 wiedergegeben ist. Dies erfolgte durch Messung mittels $^1\text{H}-\text{NMR}$ und IR sowie durch Elementaranalyse des Produktes. Die Ergebnisse zeigten, daß das Produkt eine neue, in der Literatur bisher nicht beschriebene Verbindung war. Diese wurde gemäß der Nomenklatur der IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) 3,5,3',5'-Biphenyltetracarbonsäure genannt.

Patentansprüche

1. Sternförmiges Nylonmolekül mit Polymerketten, die aus drei oder mehr PolymerisationsInitiationsgruppen hervorgehen, die Substituenten sind, die an jedes zweite oder höhere, voneinander getrennte Kohlenstoffatom am aromatischen Ring einer aromatischen Verbindung gebunden sind. 5
2. Sternförmiges Nylonmolekül nach Anspruch 1, worin der aromatische Ring einer aromatischen Verbindung ein Ring ist, der aus der aus Benzolring, Naphthalinring, Anthracenring, Pyridinring, Pyrrolring, Indolring, Furanring, Thiophenring, Purinring, Chinolinring, Phenanthrenring, Porphyrinring, Phthalocyaninring und Naphthalocyaninring bestehenden Gruppe gewählt ist. 10
3. Sternförmiges Nylonmolekül nach Anspruch 1, worin der aromatische Ring einer aromatischen Verbindung aus wenigstens zwei Ringen zusammengesetzt ist, die aus der aus Benzolring, Naphthalinring, Anthracenring, Pyridinring, Pyrrolring, Indolring, Furanring, Thiophenring, Purinring, Chinolinring, Phenanthrenring, Porphyrinring, Phthalocyaninring und Naphthalocyaninring bestehenden Gruppe gewählt ist, wobei die wenigstens zwei Ringe mit oder ohne Kondensation miteinander verbunden sind. 15
4. Sternförmiges Nylonmolekül nach Anspruch 1, worin die aromatische Verbindung eine Verbindung aus der Gruppe folgender Verbindungen ist: 15
- 1,3,5-Benzoltricarbonsäure (Trimesinsäure),
3,5,3',5'-Biphenyltetracarbonsäure;
2,4,6-Pyridintricarbonsäure; 20
3,5,3',5'-Bipyridyltetracarbonsäure;
1,3,5,7-Naphthalintetracarbonsäure;
1,3,6,8-Acridintetracarbonsäure;
3,5,3',5'-Benzophenontetracarbonsäure;
1,3,5-Triaminobenzol; 25
1,3,5-Tri-(aminomethyl-)benzol;
3,5,3',5'-Tetraaminobiphenyl;
2,4,6-Triaminopyridin;
3,5,3',5'-Tetraaminobipyridin;
1,3,5,7-Tetraaminonaphthalin; 30
1,3,6,8-Tetraaminoacridin; und
3,5,3',5'-Tetraaminobenzophenon.
5. Sternförmiges Nylonmolekül nach Anspruch 1, worin die aromatische Verbindung eine Verbindung aus der Gruppe der Porphyrine ist, einschließlich Tetracarboxyphenylporphyrin, Aluminiumtetracarboxyphenylporphyrin, Titan tetracarboxyphenylporphyrin, Nickel tetracarboxyphenylporphyrin und Rhodiumtetracarboxyphenylporphyrin. 35
6. Sternförmiges Nylonmolekül nach Anspruch 1, worin die aromatische Verbindung irgendeine Verbindung aus der Gruppe der Phthalocyanine ist, einschließlich Tetracarboxyphthalocyanin, Chlor-(tetracarboxyphthalocyanat-)aluminium, (Tetracarboxyphthalocyanat-)cobalt, (Tetracarboxyphthalocyanat-)kupfer, (Tetracarboxyphthalocyanat-)nickel, wie es beispielsweise durch Formel 5 wiedergegeben ist, (Tetracarboxyphthalocyanat-)eisen, (Tetracarboxyphthalocyanat-)oxovanadium, (Tetracarboxyphthalocyanat-)blei, (Tetracarboxyphthalocyanat-)magnesium, (Tetracarboxyphthalocyanat-)zinn und (Tetracarboxyphthalocyanat-)zink. 40
7. Sternförmiges Nylonmolekül nach Anspruch 1, worin die aromatische Verbindung eine Verbindung aus der Gruppe der Naphthalocyanine ist, einschließlich Tetracarboxynaphthalocyanin und Metalltetracarboxynaphthalocyanin. 45
8. Sternförmiges Nylonmolekül nach Anspruch 1, worin ein Monomer für die Polymerketten des Nylonmoleküls wenigstens eine Verbindung aus der Gruppe Valerolactam, Caprolactam, 2-Azacyclododecanon, 2-Azacyclotridecan (Laurolactam) und 1,8-Diazacyclotetradecan-2,7-dion ist. 50
9. Sternförmiges Nylonmolekül nach Anspruch 1, worin die Polymerisations-Initiationsgruppe eine Aminogruppe oder eine Carboxylgruppe ist. 50
10. Sternförmiges Nylonmolekül nach Anspruch 1, worin das Zahlenmittel des Molekulargewichts im Bereich von 5 000 bis 50 000 liegt. 55
11. Sternförmiges Nylonmolekül nach Anspruch 1, worin das Zahlenmittel des Molekulargewichts im Bereich von 10 000 bis 30 000 liegt. 55
12. Verfahren zur Herstellung eines sternförmigen Nylonmoleküls, welches folgende Schritte umfaßt:
– Herstellen einer aromatischen Verbindung, die mit drei oder mehr Polymerisations-Initiationsgruppen zur Initiierung einer Polymerisation von Nylonmonomeren substituiert ist, die an jedes zweite oder höhere, voneinander getrennte Kohlenstoffatom an dem aromatischen Ring der aromatischen Verbindung gebunden sind; 60
– homogenes Mischen der aromatischen Verbindung mit einem geschmolzenen Nylonmonomer unter Bedingungen, bei denen andere Polymerisationsinitiatoren für Nylonmonomere ausgeschlossen sind; und
– Polymerisation des Nylonmonomers unter Starten an den jeweiligen Polymerisations-Initiationsgruppen der aromatischen Verbindung als den Polymerisations-Startpunkten. 65
13. Verfahren nach Anspruch 12, worin die Polymerisation des Nylons unter Vakuum durchgeführt wird.
14. Verfahren nach Anspruch 12, worin die Polymerisation des Nylons in einem verschlossenen Rohr

durchgeführt wird.

15. Tetrasubstituierte Carbonsäure einer chemischen Struktur des Namens 3,5,3',5'-Biphenyltetracarbon-säure (entsprechend der Nomenklatur der International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)).

5 16. Verfahren zur Herstellung einer tetrasubstituierten Carbonsäure, welches das Lösen eines 1,3-Dicarboxy-5-halogenbenzols in einem Lösungsmittel und das Beschleunigen einer Dehalogenierungskondensa-tion in Gegenwart eines Katalysators eines Metalls oder eines Komplexes eines Metalls umfaßt, das zur Gruppe X des Periodensystems der Elemente gehört.

17. Verfahren nach Anspruch 16, worin das Halogen in dem 1,3-Dicarboxy-5-halogenbenzol Brom ist.

18. Verfahren nach Anspruch 16, worin der Metallkatalysator Palladium, Nickel oder Platin ist.

10 19. Verfahren nach Anspruch 16, worin das Lösungsmittel Wasser ist und die beiden Carboxylgruppen des 1,3-Dicarboxy-5-halogenbenzols vorab mit Alkali zur Auflösung in Form eines Alkalimetallsalzes behandelt werden.

15 20. Verfahren nach Anspruch 16, worin das 1,3-Dicarboxy-5-halogenbenzol in einem organischen Lösungs-mittel wie beispielsweise Dimethylsulfoxid, N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid oder N-Met-hylpyrrolidon oder eine Mischung aus Wasser mit dem organischen Lösungsmittel gelöst wird, wonach sich der Schritt der Dehalogenierungskondensation anschließt.

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

FIG. 1

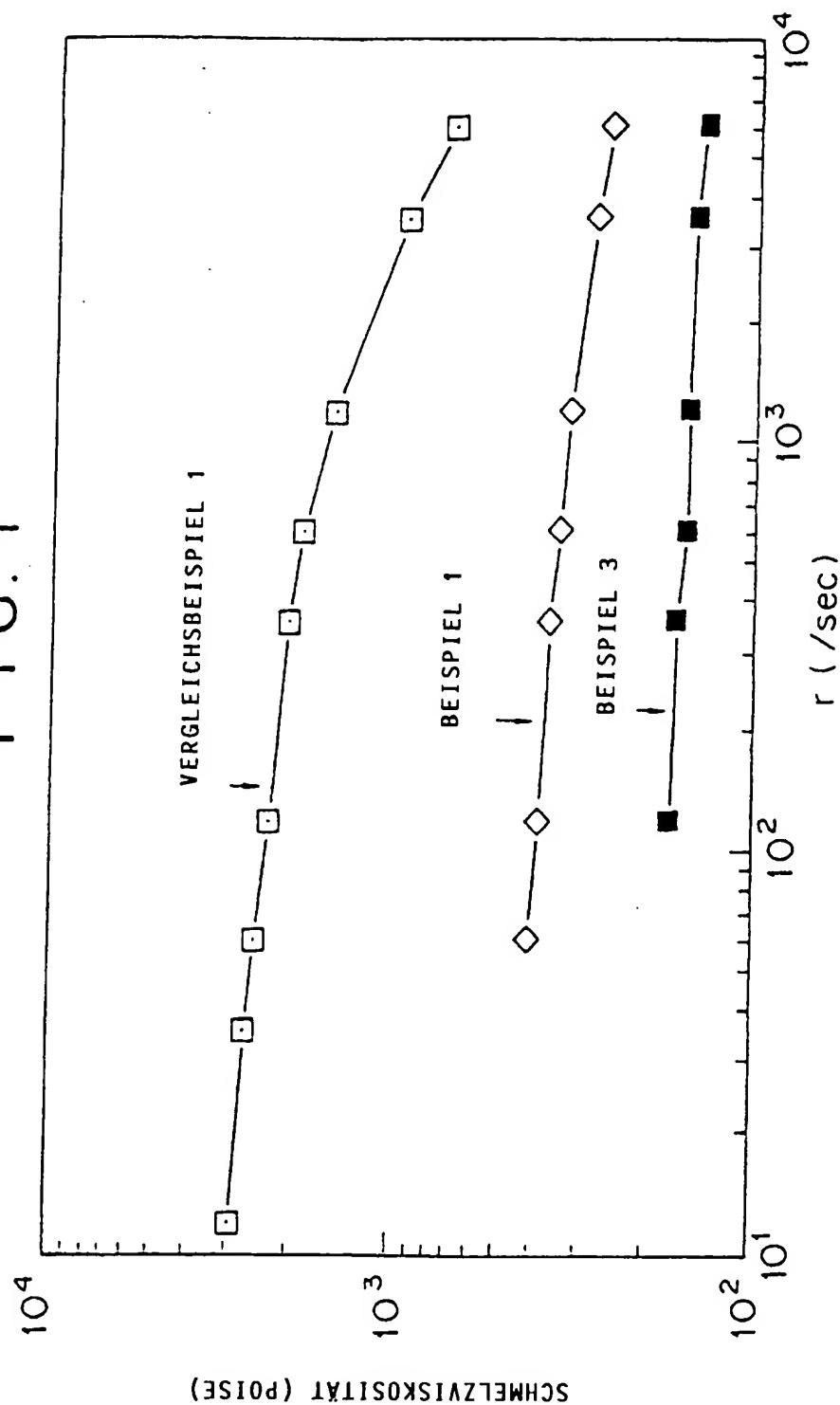


FIG. 2

